

DOI: 10.11766/trxb202111020410

廖文娟, 彭薇, 吴聪, 宁雅琪, 王帅, 崔浩杰. 还原态蒙脱石结构 Fe(II) 催化水铁矿转化特性及影响因素[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 469–478.

LIAO Wenjuan, PENG Wei, WU Cong, NING Yaqi, WANG Shuai, CUI Haojie. Characteristics and Influencing Factors of the Catalytic Transformation of Ferrihydrite by the Structural Fe(II) in Reduced Montmorillonite[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(2): 469–478.

## 还原态蒙脱石结构 Fe(II) 催化水铁矿转化特性及影响因素\*

廖文娟, 彭薇, 吴聪, 宁雅琪, 王帅, 崔浩杰<sup>†</sup>

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

**摘要:** 还原条件下土壤中 Fe(II) 催化水铁矿转化在调控营养元素和污染物的生物地球化学过程中具有重要作用。然而, 作为土壤中 Fe(II) 存在的主要形态之一, 蒙脱石结构中 Fe(II) 催化水铁矿转化的特性及其影响因素目前尚不清楚。以化学还原的蒙脱石为研究对象, 探究还原态蒙脱石(rSWy-2) 结构中 Fe(II) 催化水铁矿转化的特性及其影响因素。结果表明, 贫铁的蒙脱石结构中 Fe(II) 可催化水铁矿向纤铁矿转化, 反应 96 h 后水铁矿转化量达到 83.3%。X 射线衍射(XRD)、高分辨透射(HRTEM)、球差电镜(STEM)和表面吸附态 Fe(II) 含量分析表明, rSWy-2 结构 Fe(II) 催化水铁矿转化主要经历矿物间固相吸附、电子传递和水铁矿转化三个阶段, 形成的纤铁矿呈板状纳米片, 尺寸大小为 100~200 nm。溶液中 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>离子对 rSWy-2 催化水铁矿转化影响较弱, 而 Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、有机质和 As(III) 均对水铁矿转化具有明显的抑制作用。

**关键词:** 蒙脱石; 水铁矿; 结构 Fe(II); 电子传递; 矿物转化

中图分类号: S158.5 文献标志码: A

## Characteristics and Influencing Factors of the Catalytic Transformation of Ferrihydrite by the Structural Fe(II) in Reduced Montmorillonite

LIAO Wenjuan, PENG Wei, WU Cong, NING Yaqi, WANG Shuai, CUI Haojie<sup>†</sup>

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** [Objective] Fe(II)-induced transformations of amorphous ferrihydrite to more crystalline iron oxide phases is a widely occurring geochemical process in soils under reduced conditions, and play an important role in regulating the biogeochemical processes of nutrient elements and pollutants. As one of the main species of Fe(II) in soils, Fe(II)-containing

\* 国家自然科学基金项目(41771272, 41702040)、湖南省自然科学基金项目(2021JJ40256)和湖南农业大学“双一流”建设项目(SYL2019043)共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41771272, 41702040), the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2021JJ40256), and the Double First-Class Construction Project of Hunan Agricultural University (No. SYL2019043)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: hjcui@hunau.edu.cn

作者简介: 廖文娟(1988—), 女, 江西南昌人, 博士, 讲师, 研究方向为土壤胶体界面化学。E-mail: 13207124692@163.com

收稿日期: 2021-11-02; 收到修改稿日期: 2022-01-04; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-03-08

clay minerals are ubiquitous in soils under reduced conditions. However, the catalytic properties of structural Fe(II) in clay minerals for ferrihydrite transformation and its influencing factors are still not fully understood. 【 Method 】 In this study, the transformation of ferrihydrite induced by the structural Fe(II) in reduced montmorillonite (rSWy-2), which was produced by a chemical method, were investigated at neutral pH under anoxic conditions. Also, the influencing factors including types of cations and anions, organic matter, and As(III) on the transformation were studied. 【 Result 】 The X-ray diffraction (XRD) and chemical extraction analyses results showed that the structural Fe(II) in rSWy-2 with low Fe content can catalyze the transformation from ferrihydrite to more crystalline lepidocrocite, and 83.3% of initial ferrihydrite converted to lepidocrocite after mixing reaction for 96 h. XRD, high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) and surface adsorbed Fe(II) content analyses showed that the processes of ferrihydrite transformation induced by the structural Fe(II) in rSWy-2 mainly included three stages: Firstly, positively charged ferrihydrite nanoparticles adsorption on negatively charged rSWy-2 surface through electrostatic interaction. Secondly, interfacial electron transfer from the structural Fe(II) in rSWy-2 to the adsorbed ferrihydrite and partly reducing Fe(III) to surface adsorbed Fe(II). Finally, the surface adsorbed Fe(II) catalyzed the transformation of ferrihydrite to more crystalline lepidocrocite phases. HRTEM analyses showed that the formed lepidocrocite phases presented nanoplates with a size range of 100–200 nm. XRD and chemical extraction analyses results showed that  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions in the mineral suspension had a weak effect on the catalyzed transformation from ferrihydrite to lepidocrocite phases by the structural Fe(II) in rSWy-2. In contrast,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , organic matter, and As(III) all had obvious inhibition on the transformation due to their strong interactions with minerals. 【 Conclusion 】 The structural Fe(II) in rSWy-2 could catalyze the transformation of ferrihydrite to lepidocrocite at neutral pH under anoxic conditions, and coexisting divalent cations and anions, As(III), and organic matter could inhibit the transformation reaction. The results provide a theoretical basis for further understanding the role of iron-bearing clay minerals in regulating abiotic transformations of iron oxides in soils under anaerobic reduction conditions.

**Key words:** Montmorillonite; Ferrihydrite; Structural Fe(II); Electron transfer; Mineral transformation

水铁矿是土壤中广泛存在的弱晶质非稳态铁氢氧化物,其在土壤中的转化对营养元素和污染物的生物地球化学过程具有重要影响<sup>[1-3]</sup>。还原条件下,溶液中 Fe(II) 的催化是水铁矿转化的主要驱动力之一。该过程主要包括 Fe(II) 在水铁矿表面吸附,吸附后 Fe(II) 与水铁矿发生电子传递或原子交换,并诱导水铁矿溶解重结晶形成纤铁矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿<sup>[4-6]</sup>。因此,水铁矿表面 Fe(II) 含量决定了水铁矿的转化速率及其形成的矿物类型<sup>[7-8]</sup>。此外,环境中共存的离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等)、有机质及重金属( $\text{As}^{3+/5+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等)可通过竞争活性位点影响 Fe(II) 在水铁矿表面的吸附,从而影响水铁矿转化<sup>[1, 9-10]</sup>。

在实际土壤中,水铁矿可通过静电吸附、羟基配位、氧化还原等作用附着在黏土矿表面<sup>[11-14]</sup>。而在缺氧稻田和湿地等土壤环境中,黏土矿物尤其是 2:1 型黏土矿物是 Fe(II) 重要载体之一<sup>[12, 15]</sup>。相对于离子态  $\text{Fe}^{2+}$ ,黏土矿物结构态 Fe(II) 的还原能力更强,是土壤中重要的电子供体<sup>[15-18]</sup>。近期

在含铁黏土矿物与水铁矿的共存体系中发现,黏土矿物结构态 Fe(II) 可以催化水铁矿向纤铁矿转化,进而以富铁的还原态绿脱石为例,提出了绿脱石结构 Fe(II) 是通过八面体层中相邻的 Fe-Fe 结构将电子传递到边缘,然后在边缘通过固固界面将电子传递给水铁矿,并将水铁矿还原,诱导水铁矿转化<sup>[19]</sup>。然而,与富铁的绿脱石不同(总铁约 23%),广泛存在于土壤中的蒙脱石结构态 Fe 含量相对较低(总铁约 2%),其八面体层中的电子传递通道 Fe-Fe 结构常被 Al、Mg 等阻隔,难以将电子传递到边缘位点<sup>[20-21]</sup>。因此,还原态蒙脱石结构态 Fe(II) 在催化水铁矿转化起作用的 Fe(II) 结构类型很可能与还原态绿脱石不同。此外,与 Fe(II) 直接吸附水铁矿表面不同,蒙脱石中结构态 Fe(II) 主要存在于八面体层中,其对环境条件(如离子种类、有机质和重金属)的响应也可能存在差异。但是,现有研究鲜有探究还原态蒙脱石结构态 Fe(II) 催化水铁矿转化特性及相关环境因素对该转化过程影响的报道。

为此,本研究以化学还原处理的还原态贫铁蒙

脱石为对象, 探究还原态蒙脱石结构 Fe ( II ) 催化水铁矿转化规律及环境因素对该过程的影响。利用 XRD、HRTEM、STEM 对混合矿物的结构和形貌进行了分析, 通过控制实验和表面吸附态 Fe ( II ) 提取分析, 探究蒙脱石结构中 Fe ( II ) 催化水铁矿转化的机制, 揭示环境介质, 如离子种类、有机质和重金属 (As) 对还原态蒙脱石结构 Fe ( II ) 催化水铁矿转化的影响规律。研究结果对深入揭示土壤中黏土矿物与氧化铁互作特性及环境效应具有重要意义。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 供试材料

蒙脱石 (SWy-2, 含 Fe 量为 2%) 购自美国黏土矿物协会, 腐殖酸和亚砷酸钠 ( $\text{NaAsO}_2$ ) 购自 Sigma-Aldrich, 硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、保险粉等化学试剂 (分析纯以上级别) 购自国药集团, 去离子水来自超纯水仪 (Heal Force NW ultra-pure water system)。采用虹吸法提纯并收集粒径小于  $2 \mu\text{m}$  蒙脱石<sup>[22]</sup>, 然后采用经典的连二亚硫酸钠还原法将蒙脱石中的结构 Fe ( III ) 还原制备还原态蒙脱石 (rSWy-2)<sup>[23]</sup>, 其 Fe ( II ) 占总 Fe 比约为 68.8%。该化学还原所得 Fe ( II ) 主要为结构态 Fe ( II )<sup>[21, 24]</sup>, 清洗后矿物储备液 ( $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 液相中 Fe ( II ) 的溶度低于分光光度法的检测限 ( $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。还原态蒙脱石储备液表面吸附态 Fe ( II ) 采用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  进行了提取<sup>[25]</sup>分析, 约为  $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用水解法制备水铁矿, 将  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液逐滴加入至  $200 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中, 当 pH 稳定至 7.0 时结束, 将悬浊液搅拌 12 h 后, 离心、去离子水洗涤 5 次, 将洗涤后水铁矿湿样制成悬浊液 ( $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 厌氧密封后  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  保存。腐殖酸在 pH 10.5 溶解后过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜去除大颗粒固体, 保存在厌氧手套箱中备用 (有机碳含量为  $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

### 1.2 实验方法

还原态蒙脱石催化水铁矿的转化: 在厌氧手套箱中, 向  $25 \text{ mL}$  厌氧瓶中先后加入  $1 \text{ mL}$   $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的还原态蒙脱石、 $5 \text{ mL}$   $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  水铁矿和  $14 \text{ mL}$  无氧去离子水, 体系的 pH 采用  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  PIPES 缓冲盐控制为 7.0, 然后盖好塞子在手套箱中分别搅拌不同时间, 反应结束后在手套箱中抽滤分离固体并干燥后备用。

为进一步确定蒙脱石悬浊液 Fe ( II ) 与水铁矿的反应机制, 设置了一系列的控制实验。①蒙脱石结构 Fe ( III ) 和蒙脱石中的其他元素的贡献: 取  $1 \text{ mL}$  氧化态蒙脱石 ( $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $5 \text{ mL}$  的水铁矿悬浊液 ( $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 混合反应。②液相 Fe ( II ) 的贡献: 取  $4 \text{ mL}$  还原态蒙脱石悬浊液 ( $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 用  $0.45 \mu\text{m}$  膜过滤。取  $1 \text{ mL}$  滤液与  $5 \text{ mL}$  水铁矿悬浊液 ( $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 混合反应。③蒙脱石表面吸附态 Fe ( II ) 的贡献, 将  $1 \text{ mL}$  吸附了 Fe ( II ) ( $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的氧化态蒙脱石 ( $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $5 \text{ mL}$  的水铁矿悬浊液 ( $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 混合反应。④ Fe ( II ) 直接转移: 将  $1 \text{ mL}$  还原态蒙脱石悬浊液置于透析袋中, 然后浸入水铁矿悬浊液中, 透析袋的孔径为  $4.8 \text{ nm}$ , 允许 Fe ( II ) 通过透析膜<sup>[25]</sup>, 同时可以阻止水铁矿和绿脱石颗粒的物理接触。上述实验的体系的反应体积均为  $20 \text{ mL}$ , pH 采用  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  PIPES 缓冲盐控制在 7.0。

离子类型、有机质和 As ( III ) 等环境条件对还原态蒙脱石催化水铁矿转化的影响: 在厌氧手套箱中, 向 7 个  $25 \text{ mL}$  厌氧瓶中先后加入  $1 \text{ mL}$   $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  还原态蒙脱石和  $5 \text{ mL}$   $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  水铁矿, 体系的 pH 采用  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  PIPES 缓冲盐控制为 7.0。离子的影响: 向上述混合悬浊液中分别加入  $5 \text{ mL}$   $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  和  $9 \text{ mL}$  无氧去离子水。有机质的影响: 按 C/Fe 为 0.2、0.8 和 2.0 分别向上述蒙脱石和水铁矿混合悬浊液中加入不同体积的 HA 储备液和无氧去离子水。As ( III ) 的影响: 向上述蒙脱石和水铁矿混合悬浊液中加入  $5 \text{ mL}$   $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaAsO}_2$  和  $11.5 \text{ mL}$  无氧去离子水 (Fe : As 摩尔比为 10 : 1), 然后盖好塞子在手套箱中搅拌, 分别在 0、24、48 和 96 h 取样测定。反应结束后在手套箱中抽滤分离固体并干燥后备用。

### 1.3 分析方法与表征

还原态蒙脱石与水铁矿复合体中近表面 Fe ( II ) 的提取与测定: 采用紫外分光光度计测定还原态蒙脱石与水铁矿混合反应 0、24、48 和 96 h 悬浊液中 Fe ( II ) 的含量, 取不同时段混合矿悬浊液  $1 \text{ mL}$  用  $1 \text{ mL}$  菲啰啉-乙酸铵混合溶液 ( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  菲啰啉与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸铵按体积比 1 : 1 混合制得) 提取 2 h 后过滤用紫外可见分光光度计测定。

水铁矿转化量的分析: 取  $1 \text{ mL}$  96 h 混合矿悬浊液分别用  $3 \text{ mL}$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取 5 min 后过滤, 取滤液  $100 \mu\text{L}$  加  $200 \mu\text{L}$  盐酸羟胺、 $200 \mu\text{L}$  邻菲罗

淋、500  $\mu\text{L}$  测铁缓冲盐, 定容到 4 mL, 用紫外可见分光光度计测  $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取铁含量。为验证此方法的可行性, 取 1 mL 还原态蒙脱石悬浊液、水铁矿、纤铁矿和针铁矿分别用 3 mL  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取 5 min 后过滤, 用紫外可见分光光度计测得还原态蒙脱石悬浊液、水铁矿、纤铁矿和针铁矿的铁溶解量为 0.5%、100%、2% 和 3%, 在误差范围内。因此, 可用此方法测定还原态蒙脱石诱发水铁矿转化的转化量。

**矿物表征:** 在厌氧手套箱中干燥的固体样品。采用 X 射线衍射仪 (岛津 XRD-6000) 分析矿物的晶相组成。测试条件: Cu 靶, 扫描速率为  $8^\circ \text{ min}^{-1}$ , 扫描角度范围从  $5^\circ$  至  $65^\circ$ , 加速电压为 40 kV, 电流 30 mA。采用高分辨透射电镜和球差电镜 (Tecnai G2 20 U-Twin 和 Titan G2 60-300, FEI) 研究混合矿物形态、晶体结构和元素分布。

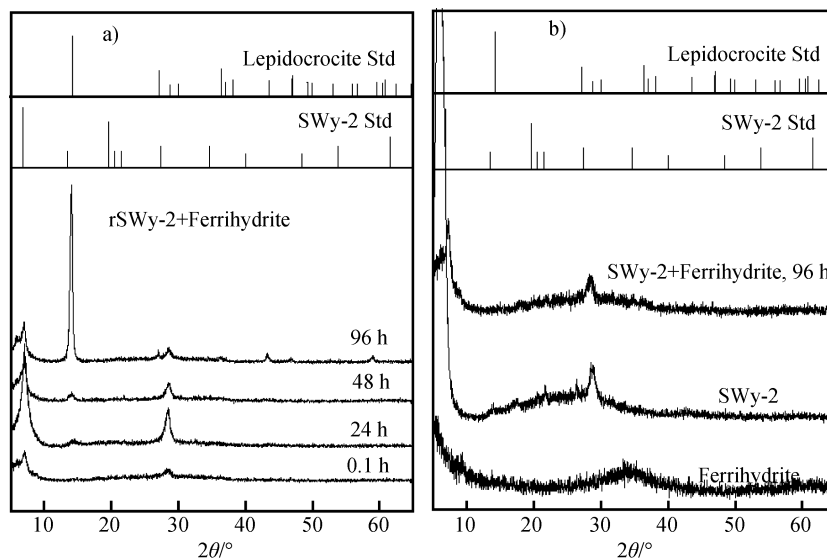
## 2 结果与讨论

### 2.1 还原态蒙脱石催化水铁矿转化特性

图 1a 为水铁矿和还原态蒙脱石混合反应不同时间产物的 XRD 分析结果。由图可见, 水铁矿和还原态蒙脱石混合反应后产物的衍射谱中出现了新的

纤铁矿特征衍射峰 ( $2\theta = 14.1^\circ$ ) (JCPDS No.: 08-0098) [19]。而在相同条件下, 氧化态蒙脱石和水铁矿混合反应产物中未检测到纤铁矿的特征衍射峰 (图 1b)。说明在还原态蒙脱石悬浊液中 Fe(II) 作用下, 混合悬液中发生了水铁矿向纤铁矿的转化。当还原态蒙脱石与水铁矿混合反应 24 h 时, 产物中纤铁矿的衍射峰强度较弱。进一步采用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  对反应 24 h 后产物中剩余水铁矿含量进行分析, 发现此时水铁矿转化效率仅为 13.2%。随着混合时间从 24 h 增加至 48 h, 纤铁矿衍射峰强度有少量增加, 进一步延长混合反应时间至 96 h 后, 纤铁矿衍射峰强度显著增加;  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取结果显示水铁矿的转化从 25.3% 增加至 83.3%。由于 XRD 技术的局限性, 结晶度低或含量较低的铁矿物在矿物混合过程中无法被检测出。

进一步利用扫描透射电镜 (STEM/HRTEM/EDX) 对混合矿物的形貌和矿物晶体结构进行分析。还原态蒙脱石与水铁矿混合 0.1 h 时, 矿物中片状晶体的晶格宽度为 1.29 nm (图 2a), 为蒙脱石 (001) 晶面特有的晶格宽度 [20]。图中水铁矿纳米颗粒主要以团聚形式存在, 并且蒙脱石表面吸附了水铁矿纳米颗粒。在 EDX 元素面扫描中, Si 元素主要代表蒙



注: (a) 还原态蒙脱石与水铁矿混合不同时间; (b) 未经还原处理蒙脱石与水铁矿混合 96 h。Ferrihydrite、SWy-2、rSWy-2 和 Lepidocrocite 分别为水铁矿、蒙脱石、还原态蒙脱石和纤铁矿; SWy-2 Std 和 Lepidocrocite Std 分别为蒙脱石和纤铁矿标准 XRD 特征衍射峰; 下同。  
Note: (a) rSWy-2 and ferrihydrite mixed suspensions; (b) SWy-2 and ferrihydrite mixed suspensions. SWy-2 and rSWy-2 refer to montmorillonite and reduced montmorillonite respectively. The same below.

图 1 矿物混合反应产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the samples

脱石, 而 Fe 元素较为密集的代表水铁矿较多。EDX 结果进一步表明, 水铁矿被吸附在蒙脱石表面 (图 2a)。这主要是由于带正电荷的水铁矿 (+97 mV) 可通过静电作用吸附于带负电荷的蒙脱石 (-187 mV) 表面。当矿物混合 96 h 后, 产物中出现了尺寸大小在 100~200 nm 的板状纳米片, 其晶格宽度为 0.236 nm (图 2b), 为纤铁矿 (111) 晶面特有的晶

格宽度<sup>[26]</sup>。该结果与 XRD 分析结果相一致。EDX 元素面扫描结果表明纤铁矿纳米片中 Fe 元素分布与蒙脱石中 Si 存在重叠 (图 2b), 说明产物中形成的纤铁矿纳米片主要附着在蒙脱石表面。推测水铁矿和还原态蒙脱石混合后, 水铁矿会吸附在还原态蒙脱石暴露的表面, 然后在还原态蒙脱石的表面转化形成纤铁矿。

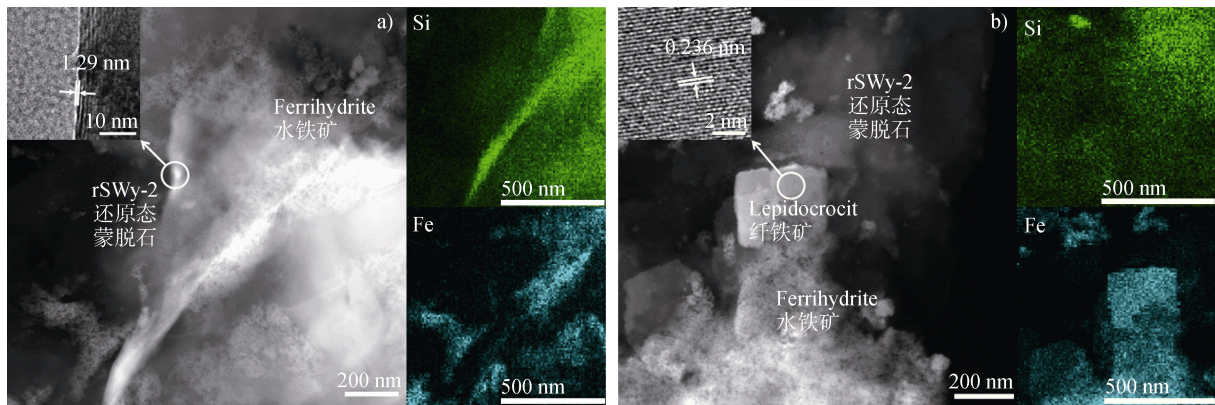


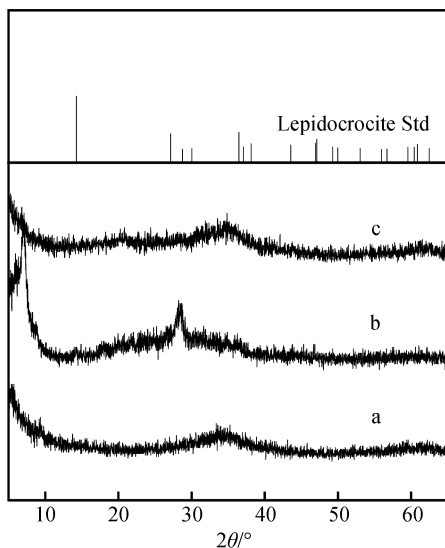
图 2 还原态蒙脱石与水铁矿反应 0.1 h (a)、96 h (b) 产物的 STEM、HRTEM 和 EDX 元素面扫描分析

Fig. 2 STEM, HRTEM images and EDX mapping of the products after reaction for 0.1 h (a) and 96 h (b) with rSWy-2 and ferrihydrite

上述结果显示还原态蒙脱石悬浊液中的 Fe(II) 可以驱动蒙脱石表面的水铁矿向纤铁矿转化。还原态蒙脱石悬浊液中的 Fe(II) 可能以液相 Fe(II)、表面吸附态 Fe(II) 和结构态 Fe(II) 形式存在, 这三种 Fe(II) 均可能催化水铁矿转化。针对上述三种 Fe(II) 形态催化水铁矿转化控制试验产物的 XRD 结果见图 3, 水铁矿与还原态蒙脱石的滤液混合反应 96 h 后, 产物的衍射谱中并没有出现明显的纤铁矿特征衍射峰 (图 3a), 说明滤液中微量 Fe(II) 对催化水铁矿转化的贡献可以忽略。此外, 吸附了 Fe(II) 的氧化态蒙脱石和水铁矿混合反应 96 h 后, 产物的衍射谱中也未发现明显的纤铁矿特征峰, 说明蒙脱石表面吸附 Fe(II) 作用对水铁矿转化贡献也可忽略。由此推测蒙脱石结构态 Fe(II) 在催化水铁矿向纤铁矿的转化过程中起主要作用。

前人研究表明, Fe(II) 催化水铁矿转化主要包括: 水铁矿从溶液中吸附 Fe(II), 表面吸附的 Fe(II) 将电子传递给水铁矿, 并发生氧化还原反应、重结晶形成新的铁氧化物<sup>[7-8]</sup>。因此, Fe(II) 通过氧化还原过程催化水铁矿转化中, 需要形成水铁矿吸附态 Fe(II)。混合矿物吸附态 Fe(II) 分析结果表明, 还原态蒙脱石近表面吸附的 Fe(II)

约为总 Fe(II) 的 2.1%, 并在放置 96 h 后蒙脱石表面 Fe(II) 未发生变化。而当还原态蒙脱石和水铁矿混合反应 0.1、24、48 和 96 h 后, 表面 Fe(II) 的比例依次升至 11.1%、20.1%、20.0% 和 22.3%。因此, 还原态蒙脱石和水铁矿混合反应后, 混合矿物的表面易于形成吸附态 Fe(II)。在还原态蒙脱石和水铁矿的混合体系中, 蒙脱石结构态 Fe(II) 参与水铁矿吸附态 Fe(II) 的形成途径包括: (1) Fe(II) 转移, Fe(II) 直接从蒙脱石结构中扩散出来, 并转移至水铁矿表面; (2) 界面电子传递反应, 蒙脱石中的结构态 Fe(II) 通过固-固界面将电子传递至其表面的水铁矿, 使水铁矿表面还原形成 Fe(II)。从图 3c 可知, 当水铁矿和还原态蒙脱石被 4.8 nm 孔径的半透明隔离反应 96 h 后, 水铁矿样品的衍射谱中未检测到纤铁矿特征峰, 说明还原态蒙脱石催化水铁矿转化需要矿物之间的直接接触。此外, 膜隔离后, 转移到水铁矿表面的 Fe(II) 仅为总 Fe(II) 的 0.8%, 该结果显著低于还原态蒙脱石和水铁矿混合体系中转移的 Fe(II) (22.3%)。这主要是由于蒙脱石总 Fe 含量较低, 且主要存在于八面体层, 受四面体层的保护, 此外八面体层存在的 Al、Mg 也减少其在边缘面的暴露, 使 Fe(II)



注：(a) 水铁矿与还原态蒙脱石滤液混合；(b) 水铁矿与表面吸附 Fe(II) 的蒙脱石混合；(c) 透析膜隔离水铁矿和还原态蒙脱石。Note: (a) ferrihydrite mixing with filtrate of rSWy-2; (b) ferrihydrite mixing with Fe(II) adsorbed SWy-2; (c) membrane separation between ferrihydrite and rSWy-2.

图3 不同条件下水铁矿转化 96 h 产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of the products after ferrihydrite transformation for 96 h

不易于从结构中溶出<sup>[18-20]</sup>。因此，Fe(II) 直接从蒙脱石结构中转移至水铁矿表面对矿物转化的贡献非常有限。前期我们在富铁的还原态绿脱石和水铁矿混合体系中，采用同位素 <sup>56</sup>Fe 标记水铁矿，通过穆斯堡尔谱证实了绿脱石中结构 Fe(II) 主要是通过固固界面电子传递诱导水铁矿发生转化<sup>[19]</sup>。然而，由于蒙脱石含量较低，蒙脱石中的 Fe 含量约占混合矿物总质量的 1%，富集于矿物表面的 Fe(II) 约占混合矿物总量的 0.2%，低于穆斯堡尔谱的检测限，无法借助穆斯堡尔谱进行固固电子传递机制的研究。因此，结合膜隔离试验、蒙脱石的结构特点和前期我们研究结果<sup>[18-20, 25]</sup>，推测还原态蒙脱石结构态 Fe(II) 很有可能通过底面将电子传递给其表面的水铁矿表面结构 Fe(II)，并将其还原形成吸附态 Fe(II)，进而催化水铁矿向纤铁矿转化。

基于上述分析，中性条件下还原态蒙脱石结构中 Fe(II) 诱发水铁矿向纤铁矿转化可能包括以下主要过程：(1) 吸附过程：还原态蒙脱石和水铁矿混合后，带正电荷的水铁矿通过静电作用吸附于带负电荷的蒙脱石表面；(2) 电子传递：蒙脱石结构态 Fe(II) 通过电子传递将表面部分水铁矿 Fe(II)

还原形成吸附态 Fe(II)；(3) 矿物转化：富集在表面的 Fe(II) 催化水铁矿形成纤铁矿。

## 2.2 共存离子类型对蒙脱石结构 Fe(II) 诱发水铁矿转化的影响

黏土矿和水铁矿是土壤中常见的两种带相反电荷的胶体，表面分别容易吸附阳离子和阴离子，目前尚未见阳离子和阴离子对还原态蒙脱石结构 Fe(II) 诱生水铁矿转化影响的报道。为此，通过向反应体系中加入 50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl、CaCl<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，分别探究了两种阳离子 (Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>) 和两种阴离子 (Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 对还原态蒙脱石结构 Fe(II) 诱生水铁矿转化的影响。结果发现，当体系中加入 NaCl 时，反应 96 h 后产物的 XRD 谱中纤铁矿的特征衍射峰强度与对照 (rSWy-2+Fh) 无明显差别 (图 4)，表明共存的 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 对还原态蒙脱石结构 Fe(II) 诱生水铁矿转化形成纤铁矿的影响较弱。而当体系中加入 CaCl<sub>2</sub> 或 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时，两个体系反应 96 h 后产物的 XRD 衍射谱中纤铁矿的特征峰强度均明显低于对照 (图 4)，说明 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子的均可显著抑制还原态蒙脱石结构 Fe(II) 诱生水铁矿向纤铁矿的转化。

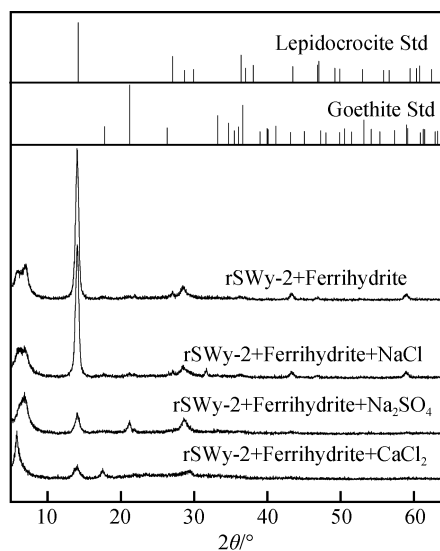


图4 不同离子存在下还原态蒙脱石与水铁矿反应 96 h 产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples from rSWy-2 and ferrihydrite mixed suspensions after reaction for 96 h in the presence of different cations and anions

此前膜分离水铁矿和还原态蒙脱石反应实验 (图 3c) 表明，矿物间的直接接触对水铁矿转化具有重要



作用。对于价态较高的  $\text{Ca}^{2+}$ ，其易于吸附在带负电荷的蒙脱石表面<sup>[27]</sup>，并与水铁矿竞争蒙脱石表面的位点，减少水铁矿与还原态蒙脱石接触，进而抑制了水铁矿向纤铁矿的转化。此外，近期研究报道结果显示，蒙脱石结构 Fe ( II ) 的氧化或 Fe ( III ) 还原主要是通过底面传递电子<sup>[20-21]</sup>，而  $\text{Ca}^{2+}$  离子的存在可促进蒙脱石团聚<sup>[27-28]</sup>，减少蒙脱石底面的暴露，不利于水铁矿与蒙脱石底面接触，从而抑制水铁矿的转化。而  $\text{SO}_4^{2-}$  离子一方面易通过配位/络合反应吸附在水铁矿表面<sup>[29-30]</sup>，降低水铁矿与蒙脱石的界面作用强度，另一方面在水铁矿表面吸附过程中可形成亚稳态的施氏矿物，这些亚稳态的施氏矿物易于向稳定态的针铁矿转化<sup>[31-32]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}$  离子存在下反应产物中纤铁矿形成量明显降低和少量针铁矿出现可能是上述两方面共同作用的结果。综上， $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子对还原态蒙脱石结构 Fe ( II ) 诱发水铁矿转化反应影响较小，而  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子则可通过降低蒙脱石和水铁矿之间接触位点来抑制水铁矿的转化。

### 2.3 有机质对还原性蒙脱石结构 Fe ( II ) 催化水铁矿转化的影响

图 5 是不同浓度溶解性有机质存在下还原态蒙脱石与水铁矿混合反应 96 h 产物的 XRD 谱。当反应体系中 C/Fe 分别为 0.2、0.8 和 2 时，产物的衍射谱中除蒙脱石特征衍射峰外，新出现了较弱的水铁矿特征衍射峰 ( $2\theta=14.1^\circ$ )。化学提取结果表明，水铁矿的转化量随有机质的升高而降低。混合 96 h 后，水铁矿在 C/Fe 为 0.2、0.8 和 2 条件下的转化量分别为 14.2%、12.3% 和 9.6%，明显低于没有有机质的 83.3% 的转化量。上述结果表明，有机质的存在会显著抑制还原态蒙脱石催化水铁矿的转化。反应体系中蒙脱石和水铁矿均可吸附溶解性有机质形成有机-无机复合体<sup>[33-34]</sup>。一方面，吸附于矿物表面的有机质会通过竞争吸附，减少水铁矿与蒙脱石间的作用，阻碍还原态蒙脱石结构中 Fe ( II ) 与水铁矿间的电子传递<sup>[33-34]</sup>；另一方面，吸附于水铁矿表面的有机质会抑制水铁矿的重结晶，从而影响水铁矿向晶型稳定的矿物转化<sup>[35-37]</sup>。

### 2.4 As ( III ) 对蒙脱石结构 Fe ( II ) 诱发水铁矿转化的影响

砷是土壤中常见的一种重金属，其在土壤中的行为与铁氧化物形态转化密切相关。还原条件下土

壤中砷主要以 As ( III ) 为主，为探究 As ( III ) 在还原态蒙脱石和水铁矿混合体系中的行为及其对水铁矿转化的影响，向混合体系中加入  $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaAsO}_2$  (Fe : As 摩尔比为 10 : 1)。混合反应 48 h 后，产物的 XRD 谱中纤铁矿特征峰强度仍然较弱 (图 6)；进一步延长混合反应时间至 96 h 后，产物

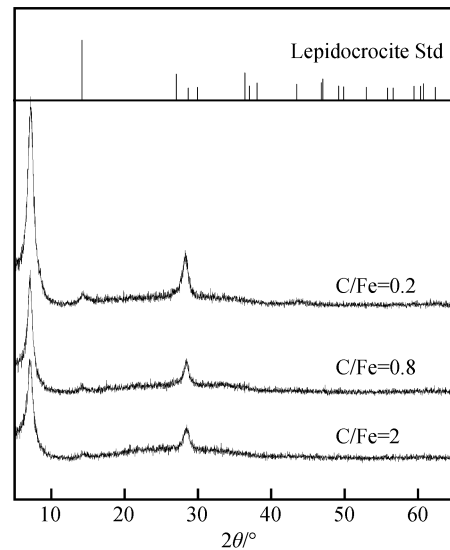


图 5 不同 C/Fe 比下还原态蒙脱石与水铁矿反应 96 h 矿物 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of the samples from rSWy-2 and ferrihydrite mixed suspensions after reaction for 96 h in the presence of organic matter with different C/Fe ratios

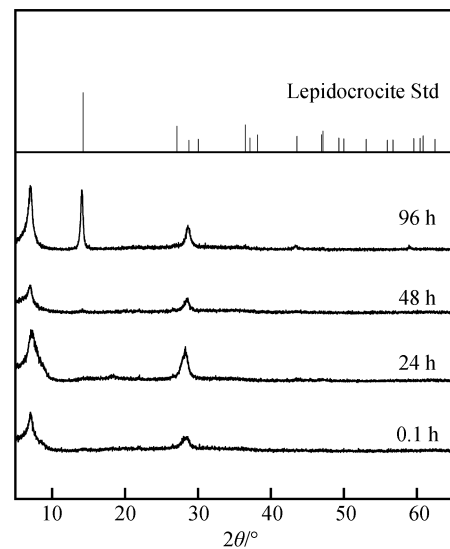


图 6  $\text{NaAsO}_2$  存在下还原态蒙脱石和水铁矿反应不同时间产物 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of the samples from rSWy-2 and ferrihydrite mixed suspensions after reaction at different times in the presence of  $\text{NaAsO}_2$

的 XRD 谱中出现了较为明显的纤铁矿特征峰,但其强度低于还原态蒙脱石和水铁矿的混合体系。 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  提取分析结果显示,混合 96 h 后约 55.9% 的水铁矿发生了转化,明显低于无 As (III) 时的 83.3% 的转化量。上述结果表明 As (III) 的存在可抑制蒙脱石结构 Fe (II) 诱发水铁矿向纤铁矿的转化。

As (III) 在混合体系中的吸附结果表明,当混合体系的 Fe : As 摩尔比为 10 : 1 时,混合反应 0.1 h, 溶液中 As (III) 的浓度快速降低至  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 混合时间延长至 48 h, 溶液中 As (III) 的浓度没有明显变化 ( $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ); 进一步延长至 96 h, 溶液中 As (III) 的浓度增加至  $1.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。上述结果说明 As (III) 在混合矿物中吸附后的释放与水铁矿的转化一致。这主要是因为生成的纤铁矿对 As (III) 吸附弱于水铁矿<sup>[38]</sup>。因此,在还原态蒙脱石和水铁矿的混合体系中,As (III) 在混合矿物中的行为包括了吸附和释放两个过程。一方面 As (III) 会快速吸附于矿物表面抑制蒙脱石结构 Fe (II) 诱发水铁矿的转化,另一方面水铁矿的转化又会降低 As (III) 在矿物表面的吸附性能。

## 2.5 环境意义

本研究将环境中 Fe (II) 催化水铁矿转化这一地球化学过程由溶液 Fe (II) 进一步扩展至固相结构态 Fe (II)。在土壤、沉积物等自然环境中,蒙脱石、伊利石、绿脱石等黏土矿晶格中结构态铁是环境中铁的主要形态之一,最高可达到黏土矿质量的 30%<sup>[15]</sup>。厌氧条件下土壤中普遍存在的吸附态 Fe (II)、还原性有机质、含巯基小分子化合物以及铁还原菌、硫还原菌等多种功能微生物或微生物群落均可还原黏土矿晶格中 Fe (III) 形成结构态 Fe (II)<sup>[4, 39-41]</sup>。另一方面,土壤中含铁黏土矿物常与铁(氢)氧化物粘粒相伴而生,并通过静电吸附、羟基配位、氧化还原等作用粘在一起,形成含铁黏土矿-铁(氢)氧化物复合胶体<sup>[11-14]</sup>。基于本研究的发现,作为厌氧条件下土壤中 Fe (II) 主要存在形态之一,黏土矿物结构态 Fe (II) 与水铁矿界面固相电子传递反应催化水铁矿转化可能普遍存在于厌氧土壤环境中。此外,本研究中只关注了蒙脱石结构态 Fe (II) 对弱晶质水铁矿的催化转化,而土壤中常见的针铁矿、赤铁矿等其他晶质铁(氢)氧化物也常常与黏土矿胶结形成复合物,这些晶质氧化铁矿物与黏土

矿物结构态 Fe (II) 之间的界面固相电子传递反应也可能在土壤中广泛存在。此外,本研究中发现的还原态蒙脱石催化水铁矿转化会影响重金属 As 的吸附和释放,这种矿物间的界面固相电子传递反应催化铁氧化物的转化,可能也会影响与铁氧化物形态变化密切相关的其他污染物和营养元素的迁移和转化,如 Cd (II)、Cr (VI)、Se (VI) 和 P 等。因此,黏土矿物结构态 Fe (II) 与不同氧化铁矿物间的电子传递反应还需要进一步研究,以加深对非均相土壤体系中矿物相互作用及其环境效应的认识,以揭示该过程对土壤中污染物和营养元素迁移和转化的影响。同时,本研究对进一步探讨土壤中存在的其他晶体结构中含 Fe (II) 的矿物(如菱铁矿、马基诺矿、蓝铁矿等)与铁(氢)氧化物在电子传递反应也具有一定的参考意义。

## 3 结论

厌氧土壤中还原态蒙脱石可催化水铁矿向纤铁矿转化。由于硅氧四面体保护,蒙脱石中存在于八面体层的结构态 Fe (II),不易于释放到溶液中直接参与水铁矿的转化。因此,与溶液中的 Fe (II) 不同,还原态蒙脱石结构 Fe (II) 催化水铁矿转化包括:(1)水铁矿通过静电作用吸附于蒙脱石表面;(2)蒙脱石结构 Fe (II) 通过固-固界面电子传递反应将吸附于蒙脱石表面的水铁矿结构 Fe (III) 还原,形成吸附态 Fe (II);(3)新形成的吸附态 Fe (II) 催化水铁矿向纤铁矿转化。环境中共存的阴阳离子、有机质和 As (III) 可通过影响还原态蒙脱石和水铁矿之间吸附来抑制水铁矿的转化。此外,混合体系中水铁矿的转化会影响 As 吸附和释放。研究结果为深入理解厌氧还原条件下土壤中含铁黏土矿物和铁氧化物转化的关系及环境效应提供理论依据。

## 参考文献 (References)

- [1] Hu S W, Liang Y Z, Liu T X, et al. Kinetics of As (V) and carbon sequestration during Fe (II) -induced transformation of ferrihydrite-As (V) -fulvic acid coprecipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 272: 160—176.
- [2] Zegeye A, Carteret C, Mallet M, et al. Effect of Sb on precipitation of biogenic minerals during the reduction of Sb-bearing ferrihydrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica*



- Acta, 2021, 309: 96—111.
- [ 3 ] Liu C S, Li F B, Chen M J, et al. Adsorption and stabilization of lead during Fe ( II ) -catalyzed phase transformation of ferrihydrite[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75 ( 6 ): 621—628. [刘承帅, 李芳柏, 陈曼佳, 等. Fe ( II ) 催化水铁矿晶相转变过程中 Pb 的吸附与固定[J]. 化学学报, 2017, 75 ( 6 ): 621—628.]
- [ 4 ] Huang J Z, Jones A, Waite T D, et al. Fe ( II ) redox chemistry in the environment[J]. Chemical Reviews, 2021, 121 ( 13 ): 8161—8233.
- [ 5 ] Qafoku O, Kovarik L, Bowden M E, et al. Nanoscale observations of Fe ( II ) -induced ferrihydrite transformation[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7 ( 10 ): 2953—2967.
- [ 6 ] Sheng A X, Liu J, Li X X, et al. Labile Fe ( III ) from sorbed Fe ( II ) oxidation is the key intermediate in Fe ( II ) -catalyzed ferrihydrite transformation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 272: 105—120.
- [ 7 ] Boland D D, Collins R N, Miller C J, et al. Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe ( II ) -accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 ( 10 ): 5477—5485.
- [ 8 ] Hansel C M, Benner S G, Fendorf S. Competing Fe ( II ) -induced mineralization pathways of ferrihydrite[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 ( 18 ): 7147—7153.
- [ 9 ] Liu C S, Zhu Z K, Li F B, et al. Fe ( II ) -induced phase transformation of ferrihydrite: The inhibition effects and stabilization of divalent metal cations[J]. Chemical Geology, 2016, 444: 110—119.
- [ 10 ] Yang Z L, Zeng X B, Sun B H, et al. Research progress on the stability of ferrihydrite structure and its application in arsenic fixation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39 ( 3 ): 445—453. [杨忠兰, 曾希柏, 孙本华, 等. 水铁矿结构稳定性及对砷固定研究与展望[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39 ( 3 ): 445—453.]
- [ 11 ] Regelink I C, Voegelin A, Weng L P, et al. Characterization of colloidal Fe from soils using field-flow fractionation and Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 ( 8 ): 4307—4316.
- [ 12 ] Chen C M, Kukkadapu R K, Lazareva O, et al. Solid-phase Fe speciation along the vertical redox gradients in floodplains using XAS and mössbauer spectroscopies[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 ( 14 ): 7903—7912.
- [ 13 ] Jones A A, Saleh A M. A study of the thickness of ferrihydrite coatings on kaolinite[J]. Mineralogical Magazine, 1987, 51 ( 359 ): 87—92.
- [ 14 ] Zhao L D, Dong H L, Kukkadapu R, et al. Biological oxidation of Fe ( II ) in reduced nontronite coupled with nitrate reduction by *Pseudogulbenkiania* sp. Strain 2002[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 119: 231—247.
- [ 15 ] Stucki J W. Chapter 8 Properties and behaviour of iron in clay minerals[J]. Developments in Clay Science, 2006, 1: 423—475.
- [ 16 ] Liu X L, Dong H L, Zeng Q, et al. Synergistic effects of reduced nontronite and organic ligands on Cr ( VI ) reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 ( 23 ): 13732—13741.
- [ 17 ] Yuan S H, Liu X X, Liao W J, et al. Mechanisms of electron transfer from structural Fe ( II ) in reduced nontronite to oxygen for production of hydroxyl radicals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 223: 422—436.
- [ 18 ] Liao W J, Yuan S H, Liu X X, et al. Anoxic storage regenerates reactive Fe ( II ) in reduced nontronite with short-term oxidation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 257: 96—109.
- [ 19 ] Liao W J, Ye Z L, Yuan S H, et al. Effect of coexisting Fe ( III ) (oxyhydr) oxides on Cr ( VI ) reduction by Fe ( II ) -bearing clay minerals[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 ( 23 ): 13767—13775.
- [ 20 ] Latta D E, Neumann A, Premaratne W A P J, et al. Fe ( II ) -Fe ( III ) electron transfer in a clay mineral with low Fe content[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2017, 1 ( 4 ): 197—208.
- [ 21 ] Yuan S H, Yao W Y, Zhang P, et al. Organic contaminant degradation by hydroxyl radicals produced from reduced montmorillonite under oxic conditions[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2019, 38 ( 3 ): 485—489, 439. [袁松虎, 姚炜钰, 张鹏, 等. 还原态蒙脱石有氧条件产生羟自由基降解有机污染物[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2019, 38 ( 3 ): 485—489, 439.]
- [ 22 ] Guo L C, Wu J B, Xiong S F, et al. New sedimentary particle sorting process based on hydrostatic sedimentation method[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2016, 38 ( 5 ): 694—699. [郭利成, 吴佳斌, 熊尚发, 等. 基于静水沉降法的沉积物颗粒分选流程[J]. 地球科学与环境学报, 2016, 38 ( 5 ): 694—699.]
- [ 23 ] Stucki J W, Golden D C, Roth C B. Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions[J]. Clays and Clay Minerals, 1984, 32 ( 3 ): 191—197.
- [ 24 ] Yuan S H, Liu X X, Liao W J, et al. Mechanisms of electron transfer from structural Fe ( II ) in reduced nontronite to oxygen for production of hydroxyl radicals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 223: 422—436.
- [ 25 ] Jaisi D P, Dong H L, Plymale A E, et al. Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe ( II )

- associated with clay mineral nontronite[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264 ( 1/2/3/4 ): 127—138.
- [ 26 ] Peng C, Jiang B W, Liu Q, et al. Graphene-templated formation of two-dimensional lepidocrocite nanostructures for high-efficiency catalytic degradation of phenols[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 ( 6 ): 2035—2040.
- [ 27 ] Gao X D, Tian R, Liu X M, et al. Specific ion effects of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on montmorillonite aggregation[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 179: 105154.
- [ 28 ] Joe-Wong C, Brown G E Jr, Maher K. Kinetics and products of chromium ( VI ) reduction by iron ( II/III ) -bearing clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 ( 17 ): 9817—9825.
- [ 29 ] Gu C H, Wang Z M, Kubicki J D, et al. X-ray absorption spectroscopic quantification and speciation modeling of sulfate adsorption on ferrihydrite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 ( 15 ): 8067—8076.
- [ 30 ] Namayandeh A, Kabengi N. Calorimetric study of the influence of aluminum substitution in ferrihydrite on sulfate adsorption and reversibility[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 20—29.
- [ 31 ] Liu J J, Louie S M, Pham C, et al. Aggregation of ferrihydrite nanoparticles: Effects of pH, electrolytes, and organics[J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 552—560.
- [ 32 ] Ying H, Feng X H, Zhu M Q, et al. Formation and transformation of schwertmannite through direct  $\text{Fe}^{3+}$  hydrolysis under various geochemical conditions[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7( 8 ): 2385—2398.
- [ 33 ] Derakhshani E, Naghizadeh A. Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 259: 76—81.
- [ 34 ] Xu H C, Ji L, Kong M, et al. Molecular weight-dependent adsorption fractionation of natural organic matter on ferrihydrite colloids in aquatic environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 356—364.
- [ 35 ] Li Z X, Shakiba S, Deng N, et al. Natural organic matter ( NOM ) imparts molecular-weight-dependent steric stabilization or electrostatic destabilization to ferrihydrite nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 ( 11 ): 6761—6770.
- [ 36 ] Han L F, Yang Y, Sun K. Co-precipitation triggered molecular fractionation of dissolved organic matter at the ferrihydrite/water interface[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, DOI: 10.11766/trxb202009030393. [韩兰芳, 杨妍, 孙可. 共沉淀引发的溶解性有机质在水铁矿/水界面的分子分馏特性[J]. *土壤学报*, 2021, DOI: 10.11766/trxb202009030393.]
- [ 37 ] ThomasArrigo L K, Byrne J M, Kappler A, et al. Impact of organic matter on iron ( II ) -catalyzed mineral transformations in ferrihydrite-organic matter coprecipitates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 ( 21 ): 12316—12326.
- [ 38 ] Wu C, An W H, Xue S G, et al. Arsenic biogeochemical processing in the soil-rice system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38 ( 7 ): 1429—1439. [吴川, 安文慧, 薛生国, 等. 土壤-水稻系统砷的生物地球化学过程研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38 ( 7 ): 1429—1439.]
- [ 39 ] Zuo H Y, Huang L Q, Chu R K, et al. Reduction of structural Fe ( III ) in nontronite by humic substances in the absence and presence of *Shewanella putrefaciens* and accompanying secondary mineralization[J]. *American Mineralogist*, 2021, 106 ( 12 ): 1957—1970.
- [ 40 ] Sun Z Y, Huang M Y, Liu C, et al. The formation of  $\bullet\text{OH}$  with Fe-bearing smectite clays and low-molecular-weight thiols: Implication of As ( III ) removal[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115631.
- [ 41 ] Li G L, Zhou C H, Fiore S, et al. Interactions between microorganisms and clay minerals: New insights and broader application[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 177: 91—113.

( 责任编辑: 卢 萍 )